

Premium synthetic lubricant base stock having at least 95% non-cyclic isoparaffins**Publication number:** JP2002524605T**Publication date:** 2002-08-06**Inventor:****Applicant:****Classification:**

- international: C10G67/04; C10G2/00; C10G45/58; C10G45/60;
C10G45/62; C10G45/64; C10G65/04; C10G67/00;
C10G73/06; C10M105/04; C10M111/00; C10N20/00;
C10N70/00; C10G2/00; C10G45/58; C10G65/00;
C10G67/00; C10G73/00; C10M105/00; C10M111/00;
(IPC1-7): C10G67/04; C10G2/00; C10G45/60;
C10G45/64; C10G67/00; C10G73/06; C10M105/04;
C10M111/00; C10N20/00; C10N70/00

- european: C10G2/00; C10G2/00B; C10G2/00B2D2A; C10G45/58;
C10G45/62; C10G45/64; C10G65/04D

Application number: JP20000568928T 19990824**Priority number(s):** US19980148280 19980904; WO1999US19359
19990824**Also published as:**

 WO0014179 (A1)
 EP1114124 (A1)
 US6080301 (A1)
 EP1114124 (A0)
 CA2339977 (A1)

more >>

Report a data error here

Abstract not available for JP2002524605T

Abstract of corresponding document: **US6080301**

A premium synthetic lubricating oil base stock having a high VI and low pour point is made by hydroisomerizing a Fischer-Tropsch synthesized waxy, paraffinic feed wax and then dewaxing the hydroisomerate to form a 650-750 DEG F.+ dewaxate. The waxy feed has an initial boiling point in the range of about 650-750 DEG F., from which it continuously boils up to at least 1050 DEG F. and has a T90-T10 temperature difference of at least 350 DEG F. The feed is preferably hydroisomerized without any pretreatment, other than optional fractionation. The 650-750 DEG F.+ dewaxate is fractionated into two or more base stocks of different viscosity.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the isoparaffin system lubricant base oil characterized by including the following processes (i) - (iv).

(i) The initial boiling point of the range of 650-750 degrees F, at least 1050-degree F terminal point, And it sets to a reaction condition effective in forming the nature paraffin hydrocarbon raw material of a wax which has T90-T10 temperature width of face of at least 350 degrees F. The process (iii) this 650-750-degree-F+ hydrogen isomerization object which forms the hydrogen isomerization object which is made to carry out hydrogen isomerization of the process (ii) this nature raw material of a wax to which H₂ and CO are made to react under existence of the Fischer-Tropsch hydrocarbon composition catalyst, and has the initial boiling point of the range of 650-750 degrees F Process which forms two or more sorts of fractions from which a delow is carried out, the pour point is reduced, the process (iv) this 650-750-degree-F+ delow object which forms a 650-750 degree-F+ delow object is distilled fractionally, and viscosity differs as base oil **[Claim 2]** The manufacture approach of the isoparaffin system lubricant base oil according to claim 1 characterized by the above-mentioned nature raw material of a wax boiling continuously over the boiling range.

[Claim 3] The manufacture approach of the isoparaffin system lubricant base oil according to claim 2 characterized by the terminal point of the above-mentioned nature raw material of a wax exceeding 1050 degrees F.

[Claim 4] The manufacture approach of the isoparaffin system lubricant base oil according to claim 3 characterized by the above-mentioned nature raw material of a wax containing more normal paraffin than 95 % of the weight.

[Claim 5] The manufacture approach of the isoparaffin system lubricant base oil according to claim 4 characterized by the above-mentioned hydrogen isomerization including the process to which a wax is made to react with hydrogen under existence of the hydrogen isomerization catalyst which has both the functions of a hydrogen isomerization function, and hydrogenation / dehydrogenation function.

[Claim 6] The manufacture approach of the isoparaffin system lubricant base oil according to claim 5 characterized by the above-mentioned hydrogen isomerization catalyst containing a catalyst metal component and an acid metallic-oxide component.

[Claim 7] The manufacture approach of the isoparaffin system lubricant base oil according to claim 6 characterized by for the above-mentioned nature raw material of a wax containing less than 1 wppm and sulfur by less than 1 wppm, and containing less than 1,000 wppms of oxygen for a nitride with the gestalt of an oxygenated compound.

[Claim 8] the above-mentioned catalyst -- the -- a VIII **** precious metal catalyst component and a case -- the [one or more sorts of] -- the [one or more sorts of / for reducing a VIB group metallic-oxide co-catalyst and hydrocracking] -- the manufacture approach of the isoparaffin system lubricant base oil according to claim 5 characterized by the acid above-mentioned metallic-oxide component containing an amorphous silica-alumina, including IB group metal.

[Claim 9] the above-mentioned amorphous silica alumina -- a silica -- 10 - 30 % of the weight -- containing -- the [above-mentioned] -- a VIII **** noble-metals component -- cobalt -- containing -- the [above-mentioned] -- a VIB group metallic oxide -- molybdenum oxide -- containing -- the [and / above-mentioned] -- the manufacture approach of the isoparaffin system lubricant base oil according to claim 8 characterized by IB group metal containing copper.

[Claim 10] The manufacture approach of the isoparaffin system lubricant base oil according to claim 9 characterized by the above-mentioned delow containing a solvent delow or a contact delow.

[Claim 11] The manufacture approach of the isoparaffin system lubricant base oil according to claim 10 characterized by performing calcining and being prepared before the above-mentioned hydrogen isomerization catalyst supports the above-mentioned cobalt on the above-mentioned silica alumina and supports the above-mentioned molybdenum.

[Claim 12] Lubricant base oil characterized by including the un-annular isoparaffin which has the molecular structure by which branching of under a moiety has two or more carbon atoms, and less than 25% of the total of a carbon atom is contained in branching at least 95% of the weight.

[Claim 13] Base oil of an isoparaffin molecule according to claim 12 to which a moiety has at least one branching, and is characterized by a moiety being [of this branching] methyl branching at least at least.

[Claim 14] Base oil according to claim 13 which a moiety is ethyl at least and is characterized by the thing of the remaining non-methyl branching for which less than 25% of the total of branching has three or more carbon atoms.

[Claim 15] Base oil according to claim 14 characterized by at least 75% of the above-mentioned non-methyl branching being ethyl.

[Claim 16] Base oil according to claim 15 characterized by being 10 - 15% of the total of the carbon atom with which the total of a branching carbon atom constitutes the above-mentioned isoparaffin molecule.

[Claim 17] (i) Base oil according to claim 12 characterized by being mixed with either [at least] the nature base oil of a hydrocarbon, or (ii) composition base oil.

[Claim 18] (i) Base oil according to claim 14 characterized by being mixed with either [at least] the nature base oil of a hydrocarbon, or (ii) composition base oil.

[Claim 19] (i) Base oil according to claim 16 characterized by being mixed with either [at least] the nature base oil of a hydrocarbon, or (ii) composition base oil.

[Claim 20] The manufacture approach of the lubricant base oil which contains the un-annular isoparaffin characterized by including the following processes (i) - (iv) at least 95% of the weight, and boils at lubricating oil within the limits.

(i) It boils continuously to at least 1050-degree F terminal point. And the initial boiling point of the range of 650-750 degrees F, It sets to a reaction condition effective in forming the nature paraffin hydrocarbon raw material of a wax which has T90-T10 temperature width of face of at least 350 degrees F, and is a slurry (a slurry). Air bubbles and a synthetic catalyst are included in slurry liquid. In slurry liquid In a reaction condition Are liquefied. And the nature raw material of a wax The hydrogen isomerization object which is made to carry out hydrogen isomerization of the process (ii) this nature raw material of a wax to which H₂ and CO are made to react under existence of the Fischer-Tropsch hydrocarbon composition catalyst while the hydrocarbon resultant to contain is included, and has the 650-750-degree F initial boiling point Carry out the delow of the process (iii) this 650-750 degree-F+ hydrogen isomerization object to form, and the pour point is reduced. Process which forms two or more sorts of fractions from which the process (iv) this 650-750-degree-F+ delow object which forms a 650-750 degree-F+ delow object is distilled fractionally, and viscosity differs, and collects these fractions as base oil [Claim 21] The manufacture approach of the lubricant base oil according to claim 20 characterized by performing the above-mentioned hydrocarbon composition reaction under most or the conditions which is not caused at all in shift-ization.

[Claim 22] The manufacture approach of the lubricant base oil according to claim 20 characterized by the above-mentioned hydrogen isomerization including the process to which a low is made to react with hydrogen under existence of the hydrogen isomerization catalyst which has both the functions of a hydrogen isomerization function, and hydrogenation / dehydrogenation function.

[Claim 23] The manufacture approach of the lubricant base oil according to claim 22 characterized by the above-mentioned nature raw material of a wax containing an oxygenated compound.

[Claim 24] the above-mentioned hydrogen isomerization catalyst halogenates -- not having -- the -- the manufacture approach of the lubricant base oil according to claim 22 characterized by containing a VIII **** precious metal catalyst component, and having resistance to deactivation by the oxygenated compound.

[Claim 25] The manufacture approach of the lubricant base oil according to claim 22 characterized by the above-mentioned hydrocarbon composition catalyst containing a catalyst cobalt component.

[Claim 26] The manufacture approach of the lubricant base oil according to claim 25 characterized by performing the above-mentioned hydrocarbon composition with the alpha of at least 0.85.

[Claim 27] The manufacture approach of the lubricant base oil according to claim 26 characterized by having the terminal point where the above-mentioned nature raw material of a wax exceeds 1050 degrees F, and T90-T10 at least 400-degree F temperature gradient.

[Claim 28] The manufacture approach of the lubricant base oil according to claim 27 characterized by the above-mentioned delow being a contact delow or a solvent delow.

[Claim 29] The manufacture approach of the lubricant base oil according to claim 28 characterized by mixing the above-mentioned base oil with either [at least] the base oil guided from the nature matter of (i) hydrocarbon, or (ii) composition base oil.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

Field of background invention of disclosure This invention relates to the high-class composition lubricant base oil guided from a nature Fischer of wax-Tropsch hydrocarbon, its preparation, and an activity. This invention forms in a detail more the nature hydrocarbon of a wax which H₂ and CO are made to react under existence of the Fischer-Tropsch catalyst, and is boiled in the lubricating oil range. The nature hydrocarbon of a wax which has the initial boiling point in the range of 650-750 degrees F Hydrogen isomerization, It is related with the synthetic-lubricating-oil base oil of high [which is manufactured by distilling a hydrogen isomerization object fractionally in order to collect clearance and two or more base oil from a delow object for a delow and a delow object to the light ends further / VI], and the low pour point.

[0002]

Background of invention As a recent trend in the design of an automobile engine, the quality object for crank cases and the lubricating oil for change gears are needed rather than it has high [VI] and the low pour point. In the approach of preparing the lubricating oil of the low pour point from the raw material originating in petroleum Typically, they are ordinary pressure and/or the process (and in many cases) which carries out vacuum distillation about a crude oil. What a heavy fraction is de****(ed) for, the process which carries out solvent extraction of the RUBU fraction, removes a part for aromatic series partial saturation, and forms a raffinate, A solvent delow or the process at which a contact delow is carried out and the pour point of an oil is reduced is included in the process which carries out hydrogen processing of the raffinate and removes a part for a hetero atom compound and aromatic series, then a hydrogen processing raffinate. Some synthetic lubricating oils are using the polymerization product of the poly alpha olefin (PAO) as the base. These lubricating oils are expensive and, moreover, a seal may be shrunk. Recently, interests are gathering for the Fischer-Tropsch wax compounded by making H₂ react with CO in retrieval of a synthetic lubricating oil.

[0003]

The Fischer-Tropsch wax is vocabulary used in order to describe the nature hydrocarbon of a wax manufactured according to the Fischer-Tropsch hydrocarbon composition process. In this process, the synthesis gas raw material containing the mixture of H₂ and CO is contacted for the Fischer-Tropsch catalyst so that H₂ and CO may react under conditions effective in forming a hydrocarbon. The process which changes a nature Fischer of wax-Tropsch hydrocarbon into the lube-oil base oil which has high (viscosity index) VI and the low pour point is indicated by U.S. Pat. No. 4,943,672. In this process, hydrogen isomerization, hydrogen processing, and a solvent delow are serially performed on a target. The process which a desirable operation gestalt performs severe hydrogen processing to the (i) low, removes an impurity, and changes a low selectively, (ii) The process which carries out hydrogen isomerization of the hydrogen processing wax using the noble metals supported on the fluorination alumina catalyst, (iii) The process which carries out hydrotreating of the hydrogen isomerization object, the process which distills (iv) hydrogen isomerization object fractionally and collects lube-oil fractions, and the process which carries out the solvent delow of the (v) lube-oil fraction, and manufactures base oil are included one by one. Europe patent disclosure EP 0 668 342 In A1 The Fischer-Tropsch wax or the nature raffinate of a wax is hydrogenated or hydrogen processed. Subsequently, hydrogen isomerization is carried out, the process which manufactures lubrication base oil by carrying out a delow is proposed continuously, and, on the other hand, it is EP. 0 776 959 In A2 Forming the lubrication base oil which carries out hydrogen inversion of the Fischer-Tropsch hydrocarbon which has a narrow boiling range, distills a hydrogen inversion distillate fractionally into a heavy fraction and a light fraction, subsequently carries out the delow of the heavy

fraction, and has VI of at least 150 is indicated.

[0004]

Outline of invention (i) Hydrogen isomerization of the nature Fischer-Tropsch synthesis hydrocarbon of a wax (it is "a nature raw material of a wax" after this) which has the initial boiling point of the range of 650-750 degrees F and at least 1050-degree F terminal point is carried out. The process which forms the hydrogen isomerization object which has the initial boiling point of the range of 650-750 degrees F, (ii) Carry out the delow of the 650 - 750 degree-F+ hydrogen isomerization object, and the pour point is reduced. Lubricant base oil is manufactured according to the process which forms a 650-750 degree-F+ delow object, and the process which forms two or more sorts of fractions from which a 650 (iii)-750 degree-F+ delow object is distilled fractionally, and viscosity differs as base oil. These base oil is high-class synthetic-lubricating-oil base oil of the high grade which has high [VI] and the low pour point. Moreover, these base oil is isoparaffin systems at the point that un-annular isoparaffin with the molecular structure in which less than 25% of the total of a carbon atom exists in branching, and branching of under a moiety has two or more carbon atoms is included at least 95% of the weight. A hetero atom compound is not contained in essence, and the base oil containing the base oil and the PAO oil of this invention differs from the oil guided from petroleum oil or slack wax in that it consists of un-annular isoparaffins intrinsically. However, as for the isoparaffin which constitutes the base oil of this invention, most has methyl branching to PAO base oil consisting of stellate molecules which have long branching intrinsically. This is explained to a detail below. Each of base oil of this invention and additive compounded lubricating oil using it showed the property superior to the base oil and the corresponding additive compounded lubricating oil of PAO and the conventional mineral oil origin. This invention relates to such base oil and its manufacture approach. Furthermore, probably in many cases, it will be advantageous to use only the base oil of this invention to specific lubricant, but it is possible to mix or blend the base oil of this invention with the nature base oil of (a) hydrocarbon, (b) composition base oil, and one or more sorts of base oil chosen from the group which consists of those mixture in other cases. As a typical example, the base oil guided from (i) PAO and (ii) mineral oil, mineral oil (iii) slack wax hydrogen isomerization objects, and those mixture is mentioned. The lubricating oil which uses the base oil and this base oil of this invention as the base Since it is excelled [unlike the lubricant formed from other base oil] in almost all cases, other base oil and the base oil of this invention -- at least 40% of the weight preferably 20% of the weight, even if few Although the blend of extent with at least 60 % of the weight is more preferably lower than the case where only the base oil of this invention is used, probably, what the property which was still excellent will be offered for in many cases will be obvious to this contractor.

[0005]

It has the initial boiling point of the range of 650-750 degrees F in the nature raw material of a wax used in the process of this invention, at least 1050 degrees F is continuously boiled in it to the terminal point of the temperature (1050degree-F+) preferably exceeding 1050 degrees F, and the pure Fischer-Tropsch synthesis hydrocarbon (called the Fischer-Tropsch wax) of high paraffin nature is contained in it qualitatively of a wax which moreover has T90-T10 temperature width of face of at least 350 degrees F. Temperature width of face points out what expressed the temperature gradient of the 90-% of the weight boiling point and the 10-% of the weight boiling point of the nature raw material of a wax per **F, and the quality of a wax means that the matter solidified by the reference condition of room temperature ordinary pressure is contained. Hydrogen isomerization is attained by making the nature raw material of a wax react with hydrogen under existence of the dual function catalyst containing a suitable hydrogen isomerization catalyst, at least one sort of catalyst metal components which give hydrogenation / dehydrogenation function preferably to a catalyst, and the acid metallic-oxide component which gives an acid hydrogen isomerization function. desirable -- a hydrogen isomerization catalyst -- the -- the [the catalyst metal component containing a VIB group metal component, and] -- the VIII **** noble-metals component and the amorphous alumina-silica component are contained. In order to reduce the pour point of an oil, the delow of the hydrogen isomerization object is carried out. This dewaxing process is performed using a solvent, using a catalyst, and all are well-known delow processes. Moreover, a contact delow is performed into a contact delow using either of the shape selectivity catalysts of useful common knowledge. If a hydrogen isomerization and contact delow is performed, also in any hydrocarbon (650-750 degree-F-) of the lower boiling point or case, some 650-750 degree-F+ matter will be changed. When carrying out this invention, it is desirable to compound the nature raw material of a wax using a slurry Fischer-Tropsch hydrocarbon composition process, and it is desirable to use especially the Fischer-Tropsch catalyst containing the catalyst cobalt component which gives high alpha that the paraffin of the amount of giant molecules should be

generated rather than more desirable. These processes are also common knowledge at this contractor.

[0006]

The nature raw material of a wax contains preferably all 650-750 degree-F+ fractions formed of a hydrocarbon composition process. In this case, 650-750-degree F exact cutpoint is determined by this contractor, and the exact terminal point preferably exceeding 1050 degrees F is determined by the catalyst and process variable which are used for composition. Moreover, rather than 90%, there are many nature raw materials of a wax, there are typically than 95%, and they contain more [it is desirable and] paraffin hydrocarbon whose most are normal paraffin than 98 % of the weight. [more] the sulfur and the nitride of an amount which can be disregarded contain in the nature raw material of a wax -- having (for example, less than 1 wppm) -- further -- less than 2,000 wppms of less than 1,000 wppms of oxygen of less than 500 wppms are more preferably contained with the gestalt of an oxygenated compound. It has these properties and the useful nature raw material of a wax is manufactured according to a slurry Fischer-Tropsch process using the catalyst containing a catalyst cobalt component in the process of this invention.

[0007]

It is an operation gestalt desirable when it is not necessary to carry out hydrogen processing of the nature raw material of a wax and this carries out this invention in contrast with the process currently indicated by U.S. Pat. No. 4,943,672 quoted previously, before performing hydrogen isomerization. Evasion of the need of carrying out hydrogen processing of the Fischer-Tropsch wax is attained by using the comparatively pure nature raw material of a wax by combining with the hydrogen isomerization catalyst which has resistance preferably to poisoning and deactivation by the oxygenated compound which may exist in a raw material. This is described in a detail below. After carrying out hydrogen isomerization of the nature raw material of a wax, typically, a hydrogen isomerization object is sent to a fractional distillation machine, 650-750 degrees-F-fraction of boiling points is removed, the delow of the 650-750 degree-F+ hydrogen isomerization object which remains is carried out, the pour point is reduced, and the delow object containing desired lube-oil base oil is formed. However, the delow of the whole hydrogen isomerization object may be carried out by request. When using a contact delow, the 650-750 degree-F+ delow object with which it removed or dissociated and the part changed more into the product of a low-boiling point among 650-750 degree-F+ matter was distilled fractionally from 650-750 degree-F+ lube-oil base oil by fractional distillation is divided into two or more sorts of fractions of different viscosity which is base oil of this invention. Similarly, when not removing 650-750 degree-F-matter from a hydrogen isomerization object before a delow, these matter is separated and collected, in case a delow object is distilled fractionally and it is made base oil.

[0008]

Detailed explanation The constituent of the base oil of this invention differs from what is guided from conventional petroleum oil, slack wax, or PAO. The base oil of this invention consists of saturation paraffin series non-cyclic hydrocarbons altogether ($\geq 99\%$ weight %) intrinsically. Sulfur, nitrogen, and a metal exist in the amount of less than 1 wppm, and an X-ray or an Antek nitrogen trial cannot detect them. Although very little saturation and a partial saturation ring structure may exist, since concentration is very low, it cannot check that they exist in base oil by the analytical method known now. The content of the residual normal paraffin which remains after performing hydrogen isomerization and a delow is less than 1 % of the weight more preferably less than 5% of the weight, the base oil of this invention is the mixture of the hydrocarbon of various molecular weight, at least 50% of an oil-content child has at least one branching, and moreover, a moiety is methyl branching, even if there is little the branching. the remaining branching -- at least -- a moiety -- at least 75% is ethyl and less than 15% of branching of total has three or more branching preferably. less than 25% of the total of the carbon atom with which the total of a branching carbon atom constitutes the hydrocarbon molecule typically -- desirable -- less than 20% -- more -- desirable -- 15% or less (for example, 10 - 15%) -- it is . A PAO oil forms the mixture of a molecule in an alpha olefin and a type target while being the resultant of 1-decene. However, it is described by the classic textbook in contrast with the molecule of the base oil of this invention which consists of comparatively long frames which have short branching, and has reliance straight chain-like structure that PAO is a stellate molecule, and it is shown in the form which three Deccan molecules combined with the central point especially. Moreover, branching with long die length with few numbers than the case of the hydrocarbon molecule which constitutes the base oil of this invention is contained in the PAO molecule. As mentioned above, the isoparaffin which has straight chain-like structure comparatively is contained at least 95% of the weight, as for the molecule which constitutes the base oil of this invention, under a moiety contains two or more carbon atoms among the branching, and less than 25% of the total of a carbon atom exists in branching.

[0009]

Lubricating oil base oil is an oil with the lubricity boiled in the general lubricating oil range, and although various lubricant like a lubricating oil or grease is prepared, it is useful so that it may be common knowledge at this contractor. Additive compounded lubricating oil (this or subsequent ones "lube oil") is prepared by adding at least one sort of additives or the additive package which contains two or more sorts of additives more typically of an effective dose to base oil. This additive is at least one of detergent, a dispersant, an antioxidant, an antifriction agent, a pour point depressant, VI improver, a friction regulator, a demulsifier, a defoaming agent, a corrosion inhibitor, and seal swelling control agents. Among these, as an additive common to almost all additive compounded lubricating oil, detergent or a dispersant, an antioxidant, an antifriction agent, and VI improver are mentioned, and other additives respond like an activity eye of an oil, and are used for arbitration. As everyone knows, the additive package containing one or more sorts of additives of an effective dose or one or more sorts of additives to apply is added or blended by base oil so that the specification about one or more specifications for internal combustion engine crank cases, for example, an object, the object for automatic transmissions, the object for turbines or the lube oil for jet, hydraulic oil, etc. may be fulfilled. Although many manufacturers sell such an additive package that it should add to the blend of base oil or base oil, and an additive combination lube oil should be formed so that various applications or the engine-performance specification which is needed in activity eye may be fulfilled, typically, the exact information on the various additives which exist in an additive pack is kept by the manufacturer as a trade secret. Therefore, the additive chemical type [a variety of] may be contained in the additive package, and when it is many, it is contained rightly, and the engine performance of the base oil of this invention when using together a specific additive or a specific additive package cannot be predicted transcendently. Differing from the conventional oil or the engine performance of PAO, when the engine performance uses the same additive together on the same level becomes the evidence which proves that the chemical property of the base oil of this invention differs from the thing of the base oil of the conventional technique in itself. Although it will probably be advantageous to use only the base oil guided from the nature Fischer of wax-Tropsch hydrocarbon to specific lubricant in many cases as stated previously, it is possible to mix the base oil of one or more sorts of additions with one or more sorts of base oil guided by Fischer-Tropsch process in other cases, to add to it, or to blend with it. The base oil of such an addition is more nearly selectable than the nature base oil of (i) hydrocarbon, (ii) composition base oil, and the group that consists of those mixture. The quality of a hydrocarbon means hydrocarbon type base oil to conventional mineral oil, shale oil, tar, a liquefaction-of-coal object, and the Lord guided from the slack wax of the mineral oil origin, and PAO, a polyester group substance, and other composts are included by synthetic base oil to it. The additive combination lube oil manufactured from the base oil of this invention is the engine performance equivalent to the compounded oil which used the base oil of PAO or the conventional petroleum oil origin as the base at least, and, in many cases, it became clear that the engine performance superior to it was shown. Although based also on an application, it is thought that using the base oil of this invention means that the lube oil which the engine-performance specification improved even if it used the additive of a low more was satisfied, or was improved on the same additive level is obtained.

[0010]

The invert ratio of 650-750 degree-F+ fraction to the matter (matter of a low-boiling point, 650-750 degree-F-) which has the boiling point of under this range is about 30 - 60% more preferably 30 to 70% about 20 to 80% of the weight on the basis of 1-time passage of the raw material to a reaction zone in the case of hydrogen isomerization of the nature raw material of a wax. Probably, typically, 650-750 degree-F-matter is contained in the nature raw material of a wax, before performing hydrogen isomerization. And some matter [at least] of this twist low-boiling point will be similarly converted more into the component of a low-boiling point. Each the olefin and oxygenated compound which exist in a raw material are hydrogenated in the case of hydrogen isomerization. The temperature and the pressure in a hydrogen isomerization reactor are the range of 300-900 degrees F (149-482 degrees C) and 300 - 2500psig typically, respectively, and desirable range is 550-750 degrees F (288-400 degrees C) and 300 - 1200psig. The hydrogen amount of supply may be the range of 500 - 5000 SCF/B, and the desirable range is 2000 - 4000 SCF/B. both the functions of hydrogenation / dehydrogenation function, and an acid hydrocracking function are given to a catalyst that hydrogen isomerization of the hydrocarbon should be carried out -- as -- a hydrogen isomerization catalyst -- the [one or more sorts of] -- a VIII group catalyst metal component -- and the non-precious metal catalyst component (one sort or two or more sorts) and the acid metallic-oxide component are contained preferably. a catalyst -- again -- the [one or more sorts of] -- as a VIB group metallic-oxide co-catalyst and a hydrocracking inhibitor -- the [one or more sorts of] -- IB group metal may be contained.

Cobalt and molybdenum are contained in a catalytic activity metal in a desirable operation gestalt. Furthermore, in the desirable operation gestalt, probably, the copper component is contained in the catalyst again, in order to reduce hydrogenolysis. a molecular sieve like [an acidic-oxide component or support] X, Y, and a beta sheave -- the same -- the [alumina, silica-alumina, and silica-alumina-phosphate, a titania, a zirconia vanadia, and / other] -- the [II group and] -- the [IV group, the Vth group, or] -- VI group oxide may be contained. The group of the element of a publication in this description is Sargent-Welch. Periodic Table of the It is the thing of Elements (copyright) and a publication 1968. It is desirable that the silica alumina and the amorphous silica alumina whose silica concentration in bulk support (as opposed to a surface silica) is less than 35 % of the weight especially preferably less than about 50% of the weight are contained in an acid metallic-oxide component. The amorphous silica alumina which is the range whose silica content is 10 - 30 % of the weight is especially contained in a desirable acidic-oxide component. It is also possible to use an additional component, for example, a silica, clay, and other matter like a binder. the surface area of a catalyst -- about 180-400m²/g -- it is the range of 230-350m²/g preferably, and pore volume, bulk density, and side-face crushing reinforcement are 0.35 - 0.75 mL/g, 0.5 - 1.0 g/mL, and the range of 0.8-3.5kg/mm preferably 0.3 to 1.0 mL/g, respectively. Copper is especially contained in a desirable hydrogen isomerization catalyst by cobalt, molybdenum, and the case with the amorphous silica-alumina component which contains a silica about 20 to 30% of the weight. The preparation approach of such a catalyst is common knowledge, and is documented. Although the example about preparation and an activity of this type of catalyst is indicated by U.S. Pat. No. 5,370,788 and 5,378,348, it is not limited to these. As stated previously, a hydrogen isomerization catalyst has the resistance over deactivation, and the resistance over change of the selectivity of isoparaffin formation most preferably. Although many hydrogen isomerization catalysts were useful, even if it was the level to which selectivity changes upwards and these matter exists in the nature raw material of a wax even if under existence of sulfur, a nitride, and an oxygenated compound, it turned out that a catalyst deactivates quickly. As an example, the platinum or other noble metals which were supported on a halogenation alumina like a fluorination alumina are contained in such a catalyst, and the stripping of this fluorine is carried out to it by existence of the oxygenated compound in the nature raw material of a wax. The complex which has both cobalt and a molybdenum catalyst component, and an amorphous alumina-silica component, and the complex with which the molybdenum component was added after making the cobalt component support on an amorphous silica-alumina and calcining it most preferably are contained in a hydrogen isomerization catalyst especially desirable when carrying out this invention. Probably, 10-20 % of the weight MoO₃ with which silica content was supported on the amorphous alumina-silica of this support component which has preferably 10 - 30 % of the weight in 20 - 30% of the weight of the range, and 2-5 % of the weight CoO are contained in this catalyst. It became clear that this catalyst had good selectivity maintenance capacity, and it had resistance to deactivation by the oxygenated compound, the sulfur, and the nitride which are found out in the nature raw material of a wax moreover generated with Fischer-Tropsch process. It is indicated by U.S. Pat. No. 5,756,420 and No. 5,750,819 about preparation of this catalyst. The content of disclosure is included in this description by reference. in order to make this catalyst reduce hydrocracking -- the -- it is still more desirable that IB group metal component is contained. or [carrying out the delow of the whole hydrogen isomerization object manufactured by carrying out hydrogen isomerization of the nature raw material of a wax, or carrying out a flash plate lightly before a delow] -- or by distilling fractionally, 650-750 degree-F-component of a low-boiling point may be removed more, and the delow only of the 650-750 degree-F+ component may be carried out. This contractor opts for this selection. The component of a low-boiling point may be used more as an object for fuels.

[0011]

A delow step can be carried out using either the well-known solvent delow method or the contact delow method. Moreover, according to whether the purpose of using existing 650-750 degree-F-matter and it were separated from the matter of a high-boiling point by the delow front, the delow of the whole hydrogen isomerization object may be carried out, and the delow of the 650-750 degree-F+ fraction may be carried out. In a solvent delow, it is possible to contact a hydrogen isomerization object to the cooled ketone and other solvents, for example, an acetone, MEK, MIBK, etc., to cool it further, and to settle the matter of the higher pour point as a nature solid-state of a wax, next to separate this nature solid-state of a wax from the solvent content lube-oil fraction which is a raffinate. Typically, a raffinate is further cooled in a scrape DOSA festival chiller, and more nature solid-states of a wax are removed. Moreover, a low molecular-weight hydrocarbon like a propane is used for a delow. In this case, a wax is settled by mixing a hydrogen isomerization object with liquid propane, carrying out flash vaporization of a part of liquid propane [at

least], and cooling a hydrogen isomerization object. A wax is separated from a raffinate by filtration, a membrane process, or centrifugal separation. Next, a solvent is stripped, it distills fractionally from a raffinate further, and the base oil of this invention is manufactured. Also about the contact below, it is known well. In this case, a hydrogen isomerization object is made to react with hydrogen under existence of a suitable below catalyst in conditions effective in reducing the pour point of a hydrogen isomerization object. In a contact below, similarly, some hydrogen isomerization objects are converted more into 650-750 degree-F-matter of a low-boiling point, it dissociates from heavier 650-750 degree-F+ base oil fraction, and a base oil fraction is distilled fractionally into the base oil of two or more sorts of requests. More, before separation of the matter of a low-boiling point distills fractionally 650-750 degree-F+ matter into desired base oil, it can be carried out during fractional distillation.

[0012]

Operation of this invention can be carried out using the below catalyst of the arbitration to which it is not limited to the activity of a specific below catalyst at all, and the pour point of a hydrogen isomerization object is reduced, and the below catalyst which gives lube-oil base oil with high yield moderately from a hydrogen isomerization object preferably. A shape selectivity molecular sieve is mentioned as such matter. When a shape selectivity molecular sieve combined with at least one sort of catalyst metal components, it was proved that it was useful although the below of a petroleum system oil fraction and the slack wax is carried out. Specifically, ZSM-22 known also as a ferrierite, mordenite, ZSM-5, ZSM-11, ZSM-23, ZSM-35, theta 1, or TON and the SHIRIKO alumino phosphate known as SAPO are mentioned. Noble metals, and H-mordenite and compound-ized Pt are preferably contained in the below catalyst the thing effective especially unexpectedly was proved in the process of this invention that it is. A below can be carried out using a catalyst all over the fixed bed, the fluid bed, or a slurry floor. as typical below conditions -- the temperature of the range of about 400-600 degrees F, the pressure of 500 - 900psig, and a negotiation reactor -- receiving -- the H₂ amount of supply of 1500 - 3500 SCF/B, and 0.1-10 -- LHSV of 0.2-2.0 is mentioned preferably. 40% of the weight or more, preferably, typically, a below is performed so that 30 % of the weight or more may not be converted into the matter of the hydrogen isomerization object which has the initial boiling point of the range of 650-750 degrees F which has the boiling point of under the initial boiling point.

[0013]

the synthesis gas which contains the mixture of H₂ and CO in the Fischer-Tropsch hydrocarbon composition process -- a catalyst -- using -- a hydrocarbon -- it is preferably converted into a liquefied hydrocarbon. although the mole ratio of a hydrogen pair carbon monoxide makes it change extensively and being dealt in it in about 0.5 to four -- typical -- about 0.7-2.75 -- it is about 0.7-2.5 preferably. As everyone knows, the process to which a catalyst exists as a slurry of a catalyst particle in the gestalt of the fixed bed, the gestalt of the fluid bed, and hydrocarbon slurry liquid is included in the Fischer-Tropsch hydrocarbon composition process. Although the theoretical mole ratio to the Fischer-Tropsch hydrocarbon composition reaction is 2.0, many reasons for using values other than a theoretical ratio exist in this contractor as everyone knows. However, considering it exceeds the range of this invention. In a slurry hydrocarbon composition process, the mole ratio of H two-pair CO is about 2.1/1 typically. Bubbling of the synthesis gas containing the mixture of H₂ and CO is carried out to the pars basilaris ossis occipitalis of a slurry, and a reaction is performed on conditions effective in generating brown coal-ized hydrogen the bottom of existence of a granular Fischer-Tropsch hydrocarbon composition catalyst, and among slurry liquid. However, in this reaction condition, the hydrocarbon to generate has a liquefied part and constitutes hydrocarbon slurry liquid. The compounded hydrocarbon liquid is separated from a catalyst particle as filtrate by means typically like simple filtration. However, it is also possible to use other separation means like centrifugal separation. Some compounded hydrocarbons are steams and it is sent out from the upper part of a hydrocarbon composition reactor with unreacted synthesis gas and a gas resultant. Typically, a part of such an overhead hydrocarbon steam is condensed by the liquid, and it is combined with the filtrate of hydrocarbon liquid. Therefore, it will depend for whether being the no by which a part of condensed hydrocarbon steam was combined with it, and the initial boiling point of filtrate will change. Slurry hydrocarbon composition process conditions change partly depending on a catalyst and a desired product. In the slurry hydrocarbon composition process of using the catalyst in which a support cobalt component is contained, the temperature in the range of about 320-600 degrees F, 80-600psi, and 100 - 40,000 V/hr/V, a pressure, and gas hourly space velocity are mentioned [as typical conditions effective in almost generating C₅+ paraffin (for example, C₅+-C₂₀₀) and the hydrocarbon which consisted of C₁₀+ paraffin preferably], respectively, for example. However, gas hourly space velocity is expressed as volume of a /catalyst at the

time of standard volume (0-degree-C, 1atm)/of the mixture of CO and H₂ of gas. When carrying out this invention, as for a hydrocarbon composition reaction, it is desirable that a water gas shift reaction is performed under most or the conditions which does not happen at all, and it is more preferably performed in the condition that a water gas shift reaction does not occur at all at the time of hydrocarbon composition. It is [that the hydrocarbon of the amount of macromolecules should be compounded] desirable at least 0.85 and to react preferably under at least 0.9 and the conditions from which the alpha of at least 0.92 is obtained more preferably rather than more desirable. This condition was attained in the slurry process using the catalyst containing a catalyst cobalt component. It is common knowledge that alpha means the kinetics-alpha of Schultz-Flory at this contractor. the [like / a catalyst suitable Fischer-Tropsch reaction type / Fe, nickel, Co, Ru, and Re] -- although one or more sorts of VIII group catalyst metals are contained, it is desirable that the cobalt catalyst component is contained in a catalyst in the process of this invention. In 1 operation gestalt, it is the gestalt supported by the suitable inorganic support matter and the matter which contains one or more sorts of fireproof metallic oxides preferably, and Co of the effective amount as a catalyst, and one or more sorts of Re, Ru, Fe, nickel, Th, Zr, Hf(s), U, Mg and La(s) are contained in the catalyst. A titania is contained especially in the desirable support for Co content catalysts. Although indicated by U.S. Pat. No. 4,568,663, 4,663,305, 4,542,122, this **** 4,621,072, and 5,545,674, it is not specifically [are common knowledge and] about a useful catalyst and its preparation limited to these. [0014]

As the outline already stated by the way, in the nature raw material of a wax used in the process of this invention It has the initial boiling point of the range of 650-750 degrees F. At least 1050 degrees F, It boils continuously to the terminal point of the temperature (1050degree-F+) preferably exceeding 1050 degrees F. And the nature quantity paraffin nature of wax pure Fischer-Tropsch synthesis hydrocarbon (called the Fischer-Tropsch wax) which has T90-T10 temperature width of face of at least 350 degrees F is contained. Temperature width of face points out what expressed the temperature gradient of the 90-% of the weight boiling point and the 10-% of the weight boiling point of the nature raw material of a wax per **F, and the quality of a wax means that the matter solidified by the reference condition of room temperature ordinary pressure is contained. Although temperature width of face is at least 350 degrees F, preferably, at least 400 degrees F, it may be at least 450 degrees F more preferably, and may be for 350-700 degrees F or more than it. It had the following property, and the raw material of the nature raw material of a wax obtained from the slurry Fischer-Tropsch process of using the catalyst which comes to contain the complex of a catalyst cobalt component and a titania component was carried out, and it was prepared. That is, the thing the thing whose temperature width of face of T10 and T90 is about 490 degrees F and a 600-degree F thing, the thing which has more 1050 degree-F+ matter than 10 % of the weight, the thing which has more 1050 degree-F+ matter than 15 % of the weight, the initial boiling point, and whose end point are 500-1245 degrees F, respectively, and the 350-1220-degree F thing were prepared. Each boiled these samples continuously over all those boiling ranges. The low boiling point was obtained rather than 350 degrees F by adding a part of condensation hydrocarbon overhead steam obtained from the reactor to the hydrocarbon liquid filtrate taken out from the reactor. It was suitable to use each of these nature raw materials of a wax in the process of this invention in that the matter which has the 650-750-degree F initial boiling point, and has the T90-T10 temperature width of face which boils continuously to a terminal point higher than 1050 degrees F, and moreover exceeds 350 degrees F is contained. Therefore, it has the 650-750-degree F initial boiling point in any raw material, and the hydrocarbon continuously boiled to a terminal point higher than 1050 degrees F was contained in it. These nature raw materials of a wax are dramatically pure, and the sulfur and the nitride of an amount which can be disregarded are contained. The content of sulfur and nitrogen is less than 1 wppm, when it measures as oxygen, an oxygenated compound is less than 500 wppms, an olefin is less than 3 % of the weight, and the amount of aromatic series is less than 0.1 % of the weight. Preferably, by less than 1,000 wppms, if the low oxygenated compound content of less than 500 wppms is used more preferably, deactivation of a hydrogen isomerization catalyst will be reduced.

[0015]

If the following examples are referred to, an understanding of this invention will deepen further. Also in any of these examples, T90-T10 temperature width of face was larger than 350 degrees F.

[0016]

Example example 1 Supplied the synthesis gas containing the mixture of H₂ and CO of the mole ratio of 2.11 to 2.16 range to the slurry Fischer-Tropsch reactor, H₂ and CO were made to react under existence of a titania support cobalt rhenium catalyst, and the hydrocarbon was manufactured. ***** of this hydrocarbon was a liquid under the reaction condition. It reacted by 422-428 degrees F and 287 - 289psig, and the gas

raw material was introduced upward into the slurry with the linear velocity of 12-17.5cm/second. The alpha of a hydrocarbon composition reaction was larger than 0.9. The flash plate of the paraffin series Fischer-Tropsch hydrocarbon product was carried out lightly, it dissociated, 700 degrees-F + fractions of boiling points were collected, and this was used as a nature raw material of a wax for hydrogen isomerization. Boiling point distribution of the nature raw material of a wax is shown in a table 1.

[0017]

[A table 1]

スラリーフィッシャー-トロプシュリアクタ ワックス質原料の重量%沸点分布	
I B P ~ 5 0 0 ° F	1 . 0
5 0 0 ~ 7 0 0 ° F	2 8 . 1
7 0 0 ° F + (1 0 5 0 ° F +)	7 0 . 9 (6 . 8)

[0018]

Fractional distillation recovered 700 degree-F+ fraction as a nature raw material of a wax for hydrogen isomerization. By making it react with hydrogen under existence of the dual function hydrogen isomerization catalyst which the amorphous alumina-silica of 15.5 % of the weight of silicas becomes from the cobalt (CoO, 3.2 % of the weight) and molybdenum (3 or 15.2 % of the weight of MoO(s)) which were supported on gel acidity support, hydrogen isomerization of this nature raw material of a wax was carried out. The catalyst had the surface area of 266m²/g, and the pore volume (P. V.H₂O) of 0.64 mL/g. The conditions of hydrogen isomerization are indicated by the table 2. This condition is chosen for the purpose of the 50-% of the weight raw material invert ratio of 700 degree-F+ fraction, and the definition of an invert ratio is as follows.

700 degree-F+ invert ratio = [1 - (weight %700degree-F+ in product) / (weight %700degree-F+ in raw material)] x 100 [0019]

[A table 2]

水素異性化の反応条件	
温度、° F (°C)	7 1 3 (3 7 8)
H ₂ 圧力、p s i g (純粋)	7 2 5
H ₂ 仕込みガス量、S C F / B	2 5 0 0
L H S V、v / v / h	1 . 1
目標 7 0 0 ° F + 留分、重量%	5 0

[0020]

When carrying out hydrogen isomerization of the whole raw material here on the occasion of hydrogen isomerization, 50% of the weight of the nature raw material of 700 degree-F+ wax was converted into 700 degrees-F-product of boiling points.

[0021]

The hydrogen isomerization object was distilled fractionally and 700 degrees-F hydrogen isomerization object of natures of a wax used from various ones as a raw material the fuel component of a low-boiling point and for delow steps was obtained. By making it react with hydrogen under existence of the delow catalyst which comes to contain the platinum supported on the support containing 70 % of the weight of hydrogen forms and 30 % of the weight of inactive alumina binders of mordenite, the contact delow of the 700-degree-F hydrogen isomerization object was carried out in order to have reduced the pour point. Delow conditions are given to a table 3. Next, the delow object was distilled fractionally by HIVAC distillation, and the lubricating oil base oil of the viscosity grade of the request concerning this invention was obtained. The property is shown in a table 4 about one of the base oil of these.

[0022]

[A table 3]

接触脱ロウ条件	
温度、° F	4 8 0 - 5 5 0
H ₂ 圧力、p s i g	7 2 5
H ₂ 仕込みガス量、S C F / B	2 5 0 0
L H S V、v / v / h	1 . 1
目標ループ収率、重量%	8 0

[0023]

[A table 4]

脱ロウ油の性質	
4 0 °Cにおける動粘度、c S t	2 5 . 2 0
1 0 0 °Cにおける動粘度、c S t	5 . 2 2
粘度指数	1 4 3
流動点、°C	- 1 6
N o a k、重量%	1 3
- 2 0 °CにおけるC C S粘度、c P	8 1 0
収率、7 0 0 ° F + 水素異性化物に関するL V %	7 6 . 4

[0024]

The oxidation resistance of this base oil or stability was evaluated with the oxidation stability of PAO of similar viscosity grade using the base top oxidation test, without using an additive at all. In this trial, tertiary butyl raw material ROPERU oxide 0.14g was added to 10g of base oil in the three-neck flask equipped with the reflux condenser. The degree of oxidation was determined by cooling, after holding at 150 degrees C of rear spring supporters in 1 hour, and measuring the peak intensity of a carboxylic acid in abbreviation 1720cm-1 using FT infrared spectroscopy. Oxidation stability is so good that a number becomes small so that this test method may show. The result of a publication shows that each of PAO(s) and F-T base oil of this invention is superior to conventional base oil in a table 5.

[0025]

[A table 5]

基油	1 7 2 0 c m ⁻¹ におけるF (C=O) 強度
S 1 5 0 N	2 . 1 9
P A O	1 . 2 9
F - T	1 . 2 9

[0026]

Example 2 Although this experiment was the same as that of the case of an example 1, it measured simultaneously both the oxidation resistance of three sorts of base oil, and nitration-proof nature by the bench test, without using an additive at all. In this trial, octadecyl nit rate 0.2g was added to 19.8g of oils in the three-neck flask equipped with the reflux condenser, and contents were held at 170 degrees C for 2 hours, and it cooled continuously. FT infrared spectroscopy -- using -- about 1720 -- the increment in a carboxylic-acid peak in cm-1 and the magnitude of reduction of C18ONO2 peak in 1638cm-1 were measured. It is shown that oxidation resistance is so large that the number to 1720cm-1 peak is small, and, on the other hand, it is shown that nitration-proof nature is so good that the difference number on the strength in 1638cm-1 is large. In addition, it acted as the monitor of the degree of nitration by asking for the rate constant of a nitration reaction. In this case, it is shown that there is so little nitration that a number is small. The rate constant of nitration is S150N. k= 0.619, PAO k= 0.410 and F-T It was k= 0.367. Therefore, the rate constant of nitration had the smallest base oil of this invention. When this is doubled with a result given in a table 6, it turns out that the resistance which the base oil of this invention shows to nitration and sludge formation is superior to any of PAO base oil and the base oil (S150N) of the conventional mineral oil

origin.

[0027]

[A table 6]

基油	1 7 2 0 c m ⁻¹ における F (C O O) 強度	1 6 3 8 c m ⁻¹ における R O N O ₂ の減少
S 1 5 0 N	9 . 3 1	- 6 . 4 7
PAO	4 . 7 2	- 4 . 9 2
F - T	2 . 1 3	- 3 . 4 7

[0028]

It is thought that it can carry out easily by this contractor without deviating from the range and pneuma of this invention of a publication above, while it is thought that other various operation gestalten and modification gestalten in operation of this invention will probably be obvious. Therefore, the claim of attachment on these descriptions is not limited to the written content [more than] itself, and each new description including all the descriptions and operation gestalten this contractor relevant to this invention considers that are equivalents which this invention has and in which patent acquisition is possible should be rather interpreted as what is contained by these claims.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-524605

(P2002-524605A)

(43) 公表日 平成14年8月6日(2002.8.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 1 0 G 67/04		C 1 0 G 67/04	4 H 0 2 9
2/00		2/00	4 H 1 0 4
45/60		45/60	
45/64		45/64	
67/00		67/00	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 26 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-568928(P2000-568928)
 (86) (22) 出願日 平成11年8月24日(1999.8.24)
 (85) 翻訳文提出日 平成13年2月28日(2001.2.28)
 (86) 国際出願番号 PCT/US99/19359
 (87) 国際公開番号 WO00/14179
 (87) 国際公開日 平成12年3月16日(2000.3.16)
 (31) 優先権主張番号 09/148, 280
 (32) 優先日 平成10年9月4日(1998.9.4)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I T, LU, MC, NL, PT, SE), AU, BR, C A, J P, KR, NO, SG, Z A

(71) 出願人 エクソンモービル リサーチ アンド エ
 ンジニアリング カンパニー
 EXXON RESEARCH AND
 ENGINEERING COMPANY
 アメリカ合衆国, テキサス州 77253-
 3272, ヒューストン, ピー. オー. ボック
 ス 3272
 (72) 発明者 ベルロウィッツ, ポール, ジョウジエフ
 アメリカ合衆国, ニュージャージー州
 08826, グレン ガードナー, ニコル テ
 ラス 4
 (74) 代理人 弁理士 河備 健二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高級合成潤滑剤基油

(57) 【要約】

フィッシャー-トロプシュ合成されたワックス質パラフィン系原料ロウを水素異性化させ、次いで水素異性化物を脱ロウして650~750°F+脱ロウ物を形成することにより、高VIおよび低流動点を有する高級合成潤滑油基油を製造する。ワックス質原料は、約650~750°Fの範囲の初留点を有し、この初留点から少なくとも1050°Fまで連続的に沸騰し、しかも少なくとも350°FのT₉₀-T₁₀温度差を有する。好ましくは、場合により行われる分留処理を除き、前処理をまったく行うことなく原料を水素異性化させる。650~750°F+脱ロウ物は、異なる粘度の2種以上の基油に分留される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下の工程 (i) ~ (iv) を含むことを特徴とするイソパラフィン系潤滑剤基油の製造方法。

(i) 650~750° Fの範囲の初留点、少なくとも1050° Fの終点、および少なくとも350° Fの T_{90} - T_{10} 温度幅を有するワックス質パラフィン系炭化水素原料を形成するに有効な反応条件においてフィッシャー・トロプシュ炭化水素合成触媒の存在下で H_2 とCOとを反応させる工程

(ii) 該ワックス質原料を水素異性化させて650~750° Fの範囲の初留点を有する水素異性化物を形成する工程

(iii) 該650~750° F + 水素異性化物を脱ロウしてその流動点を低下させ、650~750° F + 脱ロウ物を形成する工程

(iv) 該650~750° F + 脱ロウ物を分留して粘度の異なる2種以上の留分を基油として形成する工程

【請求項2】 上記ワックス質原料がその沸点範囲にわたって連続的に沸騰することを特徴とする請求項1に記載のイソパラフィン系潤滑剤基油の製造方法。

【請求項3】 上記ワックス質原料の終点が1050° Fを超えることを特徴とする請求項2に記載のイソパラフィン系潤滑剤基油の製造方法。

【請求項4】 上記ワックス質原料がノルマルパラフィンを95重量%より多く含むことを特徴とする請求項3に記載のイソパラフィン系潤滑剤基油の製造方法。

【請求項5】 上記水素異性化が、水素異性化機能および水素化／脱水素機能の両機能を有する水素異性化触媒の存在下、ろうを水素と反応させる工程を含むことを特徴とする請求項4に記載のイソパラフィン系潤滑剤基油の製造方法。

【請求項6】 上記水素異性化触媒が触媒金属成分および酸性金属酸化物成分を含むことを特徴とする請求項5に記載のイソパラフィン系潤滑剤基油の製造方法。

【請求項7】 上記ワックス質原料が、窒素化合物を1wppm未満、硫黄を1wppm未満、および酸素を含酸素化合物の形態で1,000wppm未満

含有することを特徴とする請求項6に記載のイソパラフィン系潤滑剤基油の製造方法。

【請求項8】 上記触媒が第V I I I族非貴金属触媒成分、場合により1種以上の第V I B族金属酸化物助触媒および水素化分解を低減させるための1種以上の第I B族金属を含み、かつ上記酸性金属酸化物成分がアモルファスシリカアルミナを含むことを特徴とする請求項5に記載のイソパラフィン系潤滑剤基油の製造方法。

【請求項9】 上記アモルファスシリカアルミナがシリカを10～30重量%含み、上記第V I I I族非貴金属成分がコバルトを含み、上記第V I B族金属酸化物が酸化モリブデンを含み、かつ上記第I B族金属が銅を含むことを特徴とする請求項8に記載のイソパラフィン系潤滑剤基油の製造方法。

【請求項10】 上記脱ロウが溶剤脱ロウまたは接触脱ロウを含むことを特徴とする請求項9に記載のイソパラフィン系潤滑剤基油の製造方法。

【請求項11】 上記水素異性化触媒が、上記シリカアルミナ上に上記コバルトを担持し、上記モリブデンを担持する前にか焼を行って調製されることを特徴とする請求項10に記載のイソパラフィン系潤滑剤基油の製造方法。

【請求項12】 半数未満の分枝が2個以上の炭素原子を有しかつ炭素原子の全数の25%未満が分枝中に含まれる分子構造を有する非環状イソパラフィンを少なくとも95重量%含むことを特徴とする潤滑剤基油。

【請求項13】 イソパラフィン分子の少なくとも半数が少なくとも1個の分枝を有し、該分枝の少なくとも半数がメチル分枝であることを特徴とする請求項12に記載の基油。

【請求項14】 残りの非メチル分枝の少なくとも半数がエチルであり、分枝の全数の25%未満が3個以上の炭素原子を有することを特徴とする請求項13に記載の基油。

【請求項15】 上記非メチル分枝の少なくとも75%がエチルであることを特徴とする請求項14に記載の基油。

【請求項16】 分枝炭素原子の全数が上記イソパラフィン分子を構成する炭素原子の全数の10～15%であることを特徴とする請求項15に記載の基油

。

【請求項17】 (i) 炭化水素質基油および(ii) 合成基油の少なくとも一方と混合されていることを特徴とする請求項12に記載の基油。

【請求項18】 (i) 炭化水素質基油および(ii) 合成基油の少なくとも一方と混合されていることを特徴とする請求項14に記載の基油。

【請求項19】 (i) 炭化水素質基油および(ii) 合成基油の少なくとも一方と混合されていることを特徴とする請求項16に記載の基油。

【請求項20】 以下の工程(i)～(iv)を含むことを特徴とする非環状イソパラフィンを少なくとも95重量%含有し、かつ潤滑油範囲内で沸騰する潤滑剤基油の製造方法。

(i) 少なくとも1050°Fの終点まで連続的に沸騰し、かつ、650～750°Fの範囲の初留点、少なくとも350°Fの $T_{90} - T_{10}$ 温度幅を有するワックス質パラフィン系炭化水素原料を形成するに有効な反応条件において、スラリー（スラリーは、スラリー液中に気泡および合成触媒を含んでおり、スラリー液には、反応条件において液状でありかつワックス質原料を含有する炭化水素反応生成物が含まれる）中のフィッシャーートロプシュ炭化水素合成触媒の存在下で H_2 とCOとを反応させる工程

(ii) 該ワックス質原料を水素異性化させて650～750°Fの初留点を有する水素異性化物を形成する工程

(iii) 該650～750°F + 水素異性化物を脱ロウしてその流動点を低下させ、650～750°F + 脱ロウ物を形成する工程

(iv) 該650～750°F + 脱ロウ物を分留して粘度の異なる2種以上の留分を形成し、該留分を基油として回収する工程

【請求項21】 上記炭化水素合成反応が、シフト化をほとんどまたはまったく起こさない条件下で行われることを特徴とする請求項20に記載の潤滑剤基油の製造方法。

【請求項22】 上記水素異性化が、水素異性化機能および水素化／脱水素機能の両機能を有する水素異性化触媒の存在下でロウを水素と反応させる工程を含むことを特徴とする請求項20に記載の潤滑剤基油の製造方法。

【請求項23】 上記ワックス質原料が含酸素化合物を含有することを特徴とする請求項22に記載の潤滑剤基油の製造方法。

【請求項24】 上記水素異性化触媒が、ハロゲン化されておらず、第V I I族非貴金属触媒成分を含有し、かつ含酸素化合物による失活に対して耐性を有することを特徴とする請求項22に記載の潤滑剤基油の製造方法。

【請求項25】 上記炭化水素合成触媒が触媒コバルト成分を含有することを特徴とする請求項22に記載の潤滑剤基油の製造方法。

【請求項26】 上記炭化水素合成が少なくとも0.85のアルファで行われることを特徴とする請求項25に記載の潤滑剤基油の製造方法。

【請求項27】 上記ワックス質原料が、1050°Fを超える終点および少なくとも400°Fの $T_{90} - T_{10}$ 温度差を有することを特徴とする請求項26に記載の潤滑剤基油の製造方法。

【請求項28】 上記脱ロウが接触脱ロウまたは溶剤脱ロウであることを特徴とする請求項27に記載の潤滑剤基油の製造方法。

【請求項29】 上記基油が、(i)炭化水素質物質から誘導される基油および(ii)合成基油の少なくとも一方と混合されていることを特徴とする請求項28に記載の潤滑剤基油の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****開示の背景****発明の分野**

本発明は、ワックス質フィッシャーートロプシュ炭化水素から誘導される高級合成潤滑剤基油、その調製および使用に関する。より詳細には、本発明は、フィッシャーートロプシュ触媒の存在下で H_2 とCOとを反応させて潤滑油範囲で沸騰するワックス質炭化水素を形成し、 $650\sim 750^{\circ}F$ の範囲に初留点を有するワックス質炭化水素を水素異性化、水素異性化物を脱ロウ、脱ロウ物からライトエンドを除去、さらに脱ロウ物から複数の基油を回収するために分留することによって製造される高VIかつ低流動点の合成潤滑油基油に関する。

【0002】**発明の背景**

自動車エンジンの設計における最近の傾向として、高VIおよび低流動点を有するより高品質なクランクケース用および変速機用潤滑油が必要になっている。石油に由来する原料から低流動点の潤滑油を調製する方法には、典型的には、原油を常圧および／または減圧蒸留する工程（および多くの場合、重質留分を脱れきすること）、ループ留分を溶剤抽出して芳香族不飽和分を除去しラフィネートを形成する工程、ラフィネートを水素処理してヘテロ原子化合物および芳香族分を除去する工程、続いて、水素処理ラフィネートを溶剤脱ロウまたは接触脱ロウして油の流動点を低下させる工程が含まれる。いくつかの合成潤滑油は、ポリアルファオレフィン（PAO）の重合生成物をベースにしている。これらの潤滑油は高価であり、しかもシールを収縮させる可能性がある。最近、合成潤滑油の探索において、 H_2 をCOと反応させることによって合成されるフィッシャーートロプシュワックスに関心が集まってきている。

【0003】

フィッシャーートロプシュワックスとは、フィッシャーートロプシュ炭化水素合成プロセスによって製造されるワックス質炭化水素を記述するために使用される用語である。このプロセスでは、炭化水素を形成するのに有効な条件下で H_2

とCOとが反応するように、 H_2 とCOとの混合物を含有する合成ガス原料をフィッシャーートロプシュ触媒に接触させる。米国特許第4,943,672号には、ワックス質フィッシャーートロプシュ炭化水素を、高い(粘度指数)VIおよび低い流動点を有するループオイル基油に変換するプロセスが開示されている。このプロセスでは、水素異性化、水素処理、および溶剤脱ロウが逐次的に行われる。好ましい実施形態は、(i)ロウに過酷な水素処理を施して不純物を除去しロウを部分的に変換する工程、(ii)フッ素化アルミナ触媒上に担持された貴金属を用いて水素処理ワックスを水素異性化する工程、(iii)水素異性化物を水素化精製する工程、(iv)水素異性化物を分留してループオイル留分を回収する工程、および(v)ループオイル留分を溶剤脱ロウして基油を製造する工程を順次含む。欧州特許公開EP 0 668 342 A1には、フィッシャーートロプシュワックスまたはワックス質ラフィネートを水素化または水素処理し、次いで水素異性化し、続いて脱ロウすることによって潤滑基油を製造するプロセスが提案されており、一方、EP 0 776 959 A2には、狭い沸点範囲を有するフィッシャーートロプシュ炭化水素を水素転化し、水素転化流出物を重質留分と軽質留分とに分留し、次いで、重質留分を脱ロウして少なくとも150のVIを有する潤滑基油を形成することが記載されている。

【0004】

発明の概要

(i) 650~750°Fの範囲の初留点および少なくとも1050°Fの終点を有するワックス質フィッシャーートロプシュ合成炭化水素(これ以降は「ワックス質原料」)を水素異性化して、650~750°Fの範囲の初留点を有する水素異性化物を形成する工程、(ii) 650~750°F+水素異性化物を脱ロウしてその流動点を低下させ、650~750°F+脱ロウ物を形成する工程、(iii) 650~750°F+脱ロウ物を分留して粘度の異なる2種以上の留分を基油として形成する工程によって、潤滑剤基油が製造される。これらの基油は、高VI、低流動点を有する高純度の高級合成潤滑油基油である。また、炭素原子の全数の25%未満が分枝中に存在し、かつ半数未満の分枝が2個以上の炭素原子を有する分子構造をもつ非環状イソパラフィンを少なくとも95重量

%含んでいるという点で、これらの基油はイソパラフィン系である。本発明の基油およびPAO油を含む基油は、本質的にヘテロ原子化合物が含まれておらず、かつ本質的に非環状イソパラフィンから構成されているという点で、石油系油または粗ろうから誘導される油とは異なる。しかしながら、PAO基油は、本質的に、長い分枝を有する星形分子から構成されているのに対して、本発明の基油を構成しているイソパラフィンは、ほとんどがメチル分枝を有している。これについては以下で詳細に説明する。本発明の基油およびそれを用いた添加剤配合潤滑油はいずれも、PAOおよび従来の鉱油由来の基油ならびに対応する添加剤配合潤滑油よりも優れた性質を示した。本発明は、こうした基油およびその製造方法に関する。更に、多くの場合、特定の潤滑剤に対して本発明の基油だけを利用することが有利であろうが、他の場合には、本発明の基油を、(a)炭化水素質基油、(b)合成基油、およびそれらの混合物からなる群より選ばれる1種以上の基油と混合またはブレンドすることが可能である。典型的な例としては、(i)PAO、(ii)鉱油、(iii)鉱油粗ろう水素異性化物、およびそれらの混合物から誘導される基油が挙げられる。本発明の基油およびこの基油をベースとする潤滑油は、他の基油から形成された潤滑剤とは異なり、ほとんどの場合、それよりも優れているため、他の基油と、本発明の基油少なくとも20重量%、好ましくは少なくとも40重量%、より好ましくは少なくとも60重量%とのブレンドが、本発明の基油だけを使用した場合よりも程度は低い、多くの場合、依然として優れた性質を提供するであろうことは、当業者には自明であろう。

【0005】

本発明のプロセスで使用されるワックス質原料には、650～750°Fの範囲の初留点を有し、少なくとも1050°F、好ましくは1050°Fを超える温度(1050°F+)の終点まで連続的に沸騰し、しかも少なくとも350°Fの $T_{90} - T_{10}$ 温度幅を有するワックス質で高パラフィン性の純粋フィッシャーートロプシュ合成炭化水素(フィッシャーートロプシュワックスと呼ばれることもある)が含まれている。温度幅とは、ワックス質原料の90重量%沸点と10重量%沸点との温度差を°F単位で表したものを指し、ワックス質とは、室温常圧の標準状態で固化する物質が含まれていることを意味する。水素異性化は

、好適な水素異性化触媒、好ましくは、触媒に水素化／脱水素機能を与える少なくとも1種の触媒金属成分と、酸水素異性化機能を与える酸性金属酸化物成分とを含む二元機能触媒の存在下で、ワックス質原料を水素と反応させることによって達成される。好ましくは、水素異性化触媒には、第VIB族金属成分を含む触媒金属成分、第VIII族非貴金属成分、およびアモルファスアルミナシリカ成分が含まれている。油の流動点を低下させるために水素異性化物を脱ロウする。この脱ロウ処理は、触媒を用いてまたは溶剤を用いて行われ、いずれも周知の脱ロウプロセスである。また、接触脱ロウは、接触脱ロウに有用な周知の形状選択性触媒のいずれかを用いて行われる。水素異性化および接触脱ロウを行うと、いずれの場合にも、 $650\sim 750^{\circ}\text{F}$ +物質の一部分が、より低い沸点の($650\sim 750^{\circ}\text{F}$ -)炭化水素に変換される。本発明を実施する場合、スラリーフィッシャーートロプシュ炭化水素合成プロセスを用いてワックス質原料を合成することが好ましく、特に、より望ましいより高分子量のパラフィンを生成すべく高いアルファを与える触媒コバルト成分を含有するフィッシャーートロプシュ触媒を利用することが好ましい。これらのプロセスもまた、当業者に周知である。

【0006】

ワックス質原料は、好ましくは、炭化水素合成プロセスによって形成される $650\sim 750^{\circ}\text{F}$ +留分全部を含有する。この場合、 $650\sim 750^{\circ}\text{F}$ の正確なカットポイントは、当業者によって決定され、そして、好ましくは 1050°F を超える正確な終点は、合成に使用される触媒およびプロセス変数によって決定される。また、ワックス質原料は、大部分がノルマルパラフィンであるパラフィン系炭化水素を、90%よりも多く、典型的には95%よりも多く、好ましくは98重量%よりも多く含有する。ワックス質原料には、無視しうる量の硫黄および窒素化合物が含まれ(例えば、1wppm未満)、更に、2,000wppm未満、好ましくは1,000wppm未満、より好ましくは500wppm未満の酸素が含酸素化合物の形態で含まれる。これらの性質を有し、本発明のプロセスで有用なワックス質原料は、触媒コバルト成分を含有する触媒を用いてスラリーフィッシャーートロプシュプロセスにより製造されたものである。

【0007】

先に引用した米国特許第4,943,672号に開示されているプロセスとは対照的に、水素異性化を行う前にワックス質原料を水素処理する必要はなく、これが、本発明を実施する上で好ましい実施形態である。フィッシャーートロプシユワックスを水素処理する必要性の回避は、比較的純粋なワックス質原料を使用することによって、好ましくは、原料中に存在する可能性のある含酸素化合物による被毒および失活に対して耐性をもつ水素異性化触媒と組み合わせることによって達成されている。これについては以下で詳細に記述する。ワックス質原料を水素異性化した後、典型的には、水素異性化物を分留器に送って沸点650～750°F—留分を除去し、残留する650～750°F+水素異性化物を脱ロウしてその流動点を低下させ、所望のループオイル基油を含有する脱ロウ物を形成する。しかしながら、所望により、水素異性化物全体を脱ロウしてもよい。接触脱ロウを用いる場合、650～750°F+物質のうち、より低沸点の生成物に変換された部分は、分留によって650～750°F+ループオイル基油から除去または分離され、分留された650～750°F+脱ロウ物は、本発明の基油である異なる粘度の2種以上の留分に分離される。同様に、脱ロウ前に水素異性化物から650～750°F—物質を除去しない場合、この物質は、脱ロウ物を分留して基油にする際に分離および回収される。

【0008】

詳細な説明

本発明の基油の組成物は、従来の石油系油分または粗ろうあるいはPAOから誘導されるものと異なる。本発明の基油は、本質的にすべて(≥99+重量%)、飽和パラフィン系非環状炭化水素から構成されている。硫黄、窒素、および金属は、1wppm未満の量で存在し、X線またはAntek窒素試験によって検出することができない。非常に少量の飽和および不飽和環構造が存在する可能性はあるが、濃度が非常に低いため、それらが基油中に存在することを現在知られている分析方法によって確認することはできない。本発明の基油は種々の分子量の炭化水素の混合物であり、水素異性化および脱ロウを行った後に残存する残留ノルマルパラフィンの含有量は、好ましくは5重量%未満、より好ましくは1重

量%未満であり、油分子の少なくとも50%は少なくとも1個の分枝を有し、しかもその分枝の少なくとも半数はメチル分枝であろう。残りの分枝の少なくとも半数、より好ましくは少なくとも75%はエチルであり、好ましくは全数の15%未満の分枝は3個以上の分枝を有する。分枝炭素原子の全数は、典型的には、炭化水素分子を構成している炭素原子の全数の25%未満、好ましくは20%未満、より好ましくは15%以下（例えば、10～15%）である。PAO油は、アルファオレフィン、典型的には1-デセンの反応生成物であるとともに、分子の混合物を形成している。しかしながら、短い分枝を有する比較的長い骨格から構成されたより直鎖状の構造を有する本発明の基油の分子とは対照的に、古典的な教科書にはPAOは星形分子であると記述されており、特に、中心点に3個のデカン分子が結合した形で示されている。PAO分子には、本発明の基油を構成している炭化水素分子の場合よりも数の少ないしかも長さの長い分枝が含まれている。以上のように、本発明の基油を構成する分子は、比較的直鎖状の構造を有するイソパラフィンが少なくとも95重量%含まれ、その分枝のうち半数未満が2個以上の炭素原子を含有し、炭素原子の全数の25%未満が分枝中に存在する。

【0009】

当業者には周知であるように、潤滑油基油は、一般的な潤滑油範囲で沸騰する潤滑性をもつ油であり、潤滑油やグリースのような種々の潤滑剤を調製するのに有用である。添加剤配合潤滑油（これ以降では「ループオイル」）は、有効量の少なくとも1種の添加剤またはより典型的には2種以上の添加剤を含有する添加剤パッケージを基油に添加することによって調製される。この添加剤は、清浄剤、分散剤、酸化防止剤、耐摩耗剤、流動点降下剤、VI向上剤、摩擦調整剤、解乳化剤、消泡剤、腐食抑制剤、およびシール膨潤制御剤のうちの少なくとも一つである。これらのうち、ほとんどの添加剤配合潤滑油に共通した添加剤としては、清浄剤または分散剤、酸化防止剤、耐摩耗剤、およびVI向上剤が挙げられ、他の添加剤は、油の使用目的に応じて任意に用いられる。有効量の1種以上の添加剤または1種以上のかかる添加剤を含有する添加剤パッケージは、周知のように、一つ以上の仕様、例えば、内燃機関クランクケース用、自動変速機用、ター

ビン用、またはジェット用のループオイル、作動油などに関する仕様を満たすように、基油に添加またはブレンドされる。様々な用途または使用目的に必要な性能仕様を満たすように基油または基油のブレンドに添加して添加剤配合ループオイルを形成すべく、多くの製造業者は、このような添加剤パッケージを販売しているが、添加剤パック中に存在する種々の添加剤の正確な情報は、典型的には、製造業者によって企業秘密として守られている。従って、添加剤パッケージには、多種多様な化学的タイプの添加剤が含まれている可能性があり、多くの場合、間違いなく含まれており、特定の添加剤または添加剤パッケージを併用したときの本発明の基油の性能は、先験的に予測することができない。その性能が、同じ添加剤を同じレベルで併用するとき従来油やPAOの性能と異なるということは、それ自体、本発明の基油の化学的性質が従来技術の基油のものと異なることを裏付ける証拠となる。先に述べたように、多くの場合、特定の潤滑剤に対してワックス質フィッシャーートロブシュ炭化水素から誘導された基油だけを利用することが有利であろうが、他の場合には、1種以上の追加の基油を、フィッシャーートロブシュ法により誘導された1種以上の基油と混合するか、それに添加するか、またはそれとブレンドすることが可能である。このような追加の基油は、(i) 炭化水素質基油、(ii) 合成基油、およびそれらの混合物からなる群より選択可能である。炭化水素質とは、従来の鉱油、頁岩油、タール、石炭液化物、鉱油由来の粗ろうから誘導される主に炭化水素タイプの基油を意味し、それに対して、合成基油には、PAO、ポリエステル型物質、および他の合成物が包含される。本発明の基油から製造された添加剤配合ループオイルは、PAOまたは従来の石油系油分由来の基油をベースとした配合油と少なくとも同等の性能であり、多くの場合、それよりも優れた性能を示すことが判明した。用途にもよるが、本発明の基油を使用するということは、より低レベルの添加剤を用いても改良された性能仕様が満足されるか、または同じ添加剤レベルで改良されたループオイルが得られることを意味すると考えられる。

【0010】

ワックス質原料の水素異性化の際、この範囲未満の沸点を有する物質（より低沸点の物質、 $650 \sim 750^{\circ}\text{F}$ -）への $650 \sim 750^{\circ}\text{F}$ + 留分の転化率は

、反応ゾーンへの原料の一回通過を基準にして、約20～80重量%、好ましくは30～70%、より好ましくは約30～60%であろう。ワックス質原料には、水素異性化を行う前に、典型的には、650～750°F—物質が含まれるであろう。そして、このより低沸点の物質の少なくとも一部分も同様に、より低沸点の成分に転化されるであろう。原料中に存在するオレフィンおよび含酸素化合物はいずれも、水素異性化の際に水素化される。水素異性化リアクタ中の温度および圧力は、典型的には、それぞれ、300～900°F（149～482℃）および300～2500 psigの範囲であり、好ましい範囲は、550～750°F（288～400℃）および300～1200 psigであろう。水素供給量は、500～5000 SCF/Bの範囲であってよく、好ましい範囲は2000～4000 SCF/Bである。炭化水素を水素異性化すべく水素化／脱水素機能と酸水素化分解機能の両機能を触媒にもたせるように、水素異性化触媒には、1種以上の第V I I I族触媒金属成分、および好ましくは非貴金属触媒成分（1種または複数種）および酸性金属酸化物成分が含まれている。触媒にはまた、1種以上の第V I B族金属酸化物助触媒および水素化分解抑制剤として1種以上の第I B族金属が含まれていてもよい。好ましい実施形態において、触媒活性金属には、コバルトおよびモリブデンが含まれる。更に好ましい実施形態において、触媒にはまた、加水素分解を低減させるために銅成分が含まれるであろう。酸性酸化物成分または担体には、X、Y、およびベータシープのようなモレキュラシープと同様に、アルミナ、シリカーアルミナ、シリカーアルミナーリン酸塩、チタニア、ジルコニア、バナジア、他の第I I族、第I V族、第V族または第V I族酸化物が含まれていてもよい。本明細書中に記載の元素の族は、S a r g e n t - W e l c h P e r i o d i c T a b l e o f t h e E l e m e n t s（著作権）、1968年に記載のものである。酸性金属酸化物成分には、シリカーアルミナ、特に、バルク担体中のシリカ濃度（表面のシリカに対して）が約50重量%未満、好ましくは35重量%未満であるアモルファスのシリカーアルミナが含まれていることが好ましい。特に好ましい酸性酸化物成分には、シリカ含有率が10～30重量%の範囲であるアモルファスのシリカーアルミナが含まれる。追加の成分、例えば、シリカ、クレイ、およびバインダのような他の

物質を使用することも可能である。触媒の表面積は、約 $180\sim400\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $230\sim350\text{m}^2/\text{g}$ の範囲であり、細孔容積、かさ密度、および側面破碎強度は、それぞれ、 $0.3\sim1.0\text{mL}/\text{g}$ 、好ましくは $0.35\sim0.75\text{mL}/\text{g}$ 、 $0.5\sim1.0\text{g}/\text{mL}$ 、および $0.8\sim3.5\text{kg}/\text{mm}$ の範囲である。特に好ましい水素異性化触媒には、シリカを約 $20\sim30$ 重量%含有するアモルファスシリカーアルミナ成分と共に、コバルト、モリブデン、および場合により銅が含まれる。このような触媒の調製方法は周知であり、文書化されている。このタイプの触媒の調製および使用についての具体例は、例えば、米国特許第5,370,788号および同第5,378,348号に記載されているが、これらに限定されるものではない。先に述べたように、水素異性化触媒は、最も好ましくは、失活に対する耐性およびイソパラフィン形成の選択性の変化に対する耐性を有するものである。多くの水素異性化触媒は有用ではあるが選択性が変化する上に、硫黄および窒素化合物ならびに含酸素化合物の存在下で、たとえこれらの物質がワックス質原料中に存在するレベルであっても、触媒は急速に失活することが分かった。一例として、このような触媒には、フッ素化アルミナのようなハロゲン化アルミナ上に担持された白金または他の貴金属が含まれ、このフッ素は、ワックス質原料中の含酸素化合物の存在によってストリッピングされる。本発明を実施する上で特に好ましい水素異性化触媒には、コバルトおよびモリブデン触媒成分とアモルファスアルミナーシリカ成分の両方を有する複合体、最も好ましくは、コバルト成分をアモルファスシリカーアルミナ上に担持させてか焼した後にモリブデン成分が添加された複合体が含まれる。この触媒には、シリカ含有率がこの担体成分の $10\sim30$ 重量%、好ましくは $20\sim30$ 重量%の範囲にあるアモルファスアルミナーシリカ上に担持された $10\sim20$ 重量% MoO_3 および $2\sim5$ 重量% CoO が含まれるであろう。この触媒は、良好な選択性保持能力を有し、しかもフィッシャー・トロプシュ法で生成されたワックス質原料中に見いだされる含酸素化合物、硫黄および窒素化合物による失活に対して耐性を有することが判明した。この触媒の調製については、米国特許第5,756,420号および第5,750,819号に開示されている。その開示内容は、参照により本明細書に組み入れる。この触媒には、水素化分解を低減させ

るために第ⅠB族金属成分が含まれていることが更に好ましい。ワックス質原料を水素異性化することによって製造された水素異性化物全体を脱ロウしてもよいし、あるいは脱ロウ前に軽くフラッシュするかまたは分留することによってより低沸点の $650\sim750^{\circ}\text{F}$ −成分を除去し、 $650\sim750^{\circ}\text{F}$ +成分だけを脱ロウしてもよい。この選択は当業者によって決定される。より低沸点の成分は、燃料用として使用してもよい。

【0011】

脱ロウステップは、周知の溶剤脱ロウ法または接触脱ロウ法のいずれかを用いて行うことが可能である。また、存在する $650\sim750^{\circ}\text{F}$ −物質の使用目的、それが脱ロウ前により高沸点の物質から分離されたか否かに応じて、水素異性化物全体を脱ロウしてもよいし、 $650\sim750^{\circ}\text{F}$ +留分を脱ロウしてもよい。溶剤脱ロウにおいて、水素異性化物を、冷却されたケトンおよび他の溶剤、例えば、アセトン、MEK、MIBKなどと接触させ、更に冷却して、より高い流動点の物質をワックス質固体として沈殿させ、次に、このワックス質固体を、ラフィネートである溶剤含有ループオイル留分から分離することが可能である。典型的には、スクレープドサーフェスチラー中でラフィネートを更に冷却し、より多くのワックス質固体を除去する。また、プロパンのような低分子量炭化水素が、脱ロウのために使用される。この場合、水素異性化物を液体プロパンと混合し、液体プロパンの少なくとも一部分をフラッシュ蒸発させて水素異性化物を冷却することによって、ろうを沈殿させる。ろうは、濾過、膜処理、または遠心分離によってラフィネートから分離される。次に、ラフィネートから溶剤をストリップングし、更に、分留を行って本発明の基油を製造する。接触脱ロウについても、よく知られている。この場合、水素異性化物の流動点を低下させるに有効な条件において好適な脱ロウ触媒の存在下で水素異性化物を水素と反応させる。接触脱ロウでは、同様に、水素異性化物の一部分は、より低沸点の $650\sim750^{\circ}\text{F}$ −物質に転化されて、より重質の $650\sim750^{\circ}\text{F}$ +基油留分から分離され、基油留分は、2種以上の所望の基油に分留される。より低沸点の物質の分離は、 $650\sim750^{\circ}\text{F}$ +物質を所望の基油に分留する前または分留中に行うことが可能である。

【0012】

本発明の実施は、特定の脱ロウ触媒の使用になんら限定されるものではなく、水素異性化物の流動点を低下させる任意の脱ロウ触媒、好ましくは、水素異性化物からループオイル基油を適度に高い収率で与える脱ロウ触媒を用いて行うことが可能である。こうした物質としては、形状選択性モレキュラシーブが挙げられる。形状選択性モレキュラシーブは、少なくとも1種の触媒金属成分と組み合わせた場合、石油系油留分および粗ろうを脱ロウするのに有用であることが実証された。具体的には、例えば、フェリエライト、モルデナイト、ZSM-5、ZSM-11、ZSM-23、ZSM-35、シータ1またはTONとしても知られるZSM-22、およびSAPOとして知られるシリコアルミノリン酸塩が挙げられる。本発明のプロセスにおいて予想外に特に効果的であることが判明した脱ロウ触媒には、貴金属、好ましくは、H-モルデナイトと複合化されたPtが含まれる。脱ロウは、固定床、流動床、またはスラリー床中で触媒を用いて行うことが可能である。典型的な脱ロウ条件としては、約400～600°Fの範囲の温度、500～900 psigの圧力、流通リアクタに対して1500～3500 SCF/BのH₂ 供給量、および0.1～10、好ましくは0.2～2.0のLHSVが挙げられる。脱ロウは、典型的には、650～750°Fの範囲の初留点を有する水素異性化物の40重量%以上、好ましくは30重量%以上が、その初留点未満の沸点を有する物質に転化されないように行われる。

【0013】

フィッシャートロプシュ炭化水素合成プロセスでは、H₂ とCOとの混合物を含有する合成ガスが、触媒を用いて、炭化水素、好ましくは液状炭化水素に転化される。水素対一酸化炭素のモル比は、約0.5～4の範囲で広範に変化させるが、典型的には約0.7～2.75、好ましくは約0.7～2.5である。周知のように、フィッシャートロプシュ炭化水素合成プロセスには、触媒が固定床の形態、流動床の形態、および炭化水素スラリー液中に触媒粒子のスラリーとして存在するプロセスが含まれる。フィッシャートロプシュ炭化水素合成反応に対する理論モル比は2.0であるが、当業者には周知のように、理論比以外の値を用いる理由が多く存在する。但し、それについて考察することは、本発明

の範囲を超えるものである。スラリー炭化水素合成プロセスでは、 H_2 対 CO のモル比は、典型的には約 2.1 / 1 である。 H_2 と CO との混合物を含有する合成ガスは、スラリーの底部にバブリングされ、そして、粒状フィッシャーートロプシュ炭化水素合成触媒の存在下、スラリー液中、かつ炭化水素を生成するのに有効な条件で反応が行われる。但し、生成する炭化水素は、この反応条件において一部分が液状であり、炭化水素スラリー液を構成する。合成された炭化水素液は、典型的には、単純な濾過のような手段によって濾液として触媒粒子から分離される。但し、遠心分離のような他の分離手段を使用することも可能である。合成された炭化水素の一部分は蒸気であり、未反応の合成ガスおよびガス状反応生成物と共に炭化水素合成リアクタの上部から送出される。こうしたオーバーヘッド炭化水素蒸気の一部は、典型的には、液体に凝縮され、そして炭化水素液の濾液と組み合わせられる。従って、濾液の初留点は、凝縮された炭化水素蒸気の一部がそれと組み合わせられた否かに依存して変化するであろう。スラリー炭化水素合成プロセス条件は、触媒および所望の生成物に依存していくらか変化する。担持コバルト成分の含まれる触媒を利用するスラリー炭化水素合成プロセスにおいて、ほとんど C_{5+} パラフィン、(例えば、 $C_{5+} - C_{200}$)、好ましくは C_{10+} パラフィンから構成された炭化水素を生成するに有効である典型的な条件としては、例えば、それぞれ、約 $320 \sim 600^\circ F$ 、 $80 \sim 600 \text{ psi}$ 、および $100 \sim 40,000 \text{ V/hr/V}$ の範囲にある温度、圧力、および時間基準ガス空間速度が挙げられる。但し、時間基準ガス空間速度は、ガスの CO と H_2 との混合物の標準体積 ($0^\circ C$ 、 1 atm) / 時 / 触媒の体積として表されている。本発明を実施する場合、炭化水素合成反応は、水性ガスシフト反応がほとんどまたはまったく起こらない条件下で行われることが好ましく、より好ましくは、炭化水素合成時に水性ガスシフト反応がまったく起こらない状態で行われる。より望ましいより高分子量の炭化水素を合成すべく、少なくとも 0.85、好ましくは少なくとも 0.9、より好ましくは少なくとも 0.92 のアルファが得られる条件下で反応を行うことが好ましい。この条件は、触媒コバルト成分を含有する触媒を用いてスラリープロセスで達成された。アルファが *Schultz-Floory* の速度論的アルファを意味することは、当業者には周知である。好適

なフィッシャーートロプシュ反応タイプの触媒には、例えば、Fe、Ni、Co、Ru、およびReのような第VIII族触媒金属が1種以上含まれているが、本発明のプロセスでは触媒にコバルト触媒成分が含まれていることが好ましい。一実施形態において、触媒には、好適な無機担体物質、好ましくは、1種以上の耐火性金属酸化物を含有する物質に担持された形態で、触媒として有効な量のCo、1種以上のRe、Ru、Fe、Ni、Th、Zr、Hf、U、Mg、およびLaが含まれている。Co含有触媒用の好ましい担体には、特に、チタニアが含まれる。有用な触媒およびその調製については周知であり、具体的には、例えば、米国特許第4,568,663号、同第4,663,305号、同第4,542,122号、同第号4,621,072、および同第5,545,674号に記載されているが、これらに限定されるものではない。

【0014】

概要のところでは既に述べたように、本発明のプロセスで使用されるワックス質原料には、650～750°Fの範囲の初留点を有し、少なくとも1050°F、好ましくは1050°Fを超える温度(1050°F+)の終点まで連続的に沸騰し、しかも少なくとも350°Fの T_{90} - T_{10} 温度幅を有するワックス質高パラフィン性純粋フィッシャーートロプシュ合成炭化水素(フィッシャーートロプシュワックスと呼ばれることもある)が含まれている。温度幅とは、ワックス質原料の90重量%沸点と、10重量%沸点との温度差を°F単位で表したものを指し、ワックス質とは、室温常圧の標準状態で固化する物質が含まれていることを意味する。温度幅は、少なくとも350°Fであるが、好ましくは少なくとも400°F、より好ましくは少なくとも450°Fであり、350～700°Fの間またはそれ以上であってもよい。触媒コバルト成分とチタニア成分との複合体を含んでなる触媒を利用するスラリーフィッシャーートロプシュプロセスから得られるワックス質原料を、次の性質を有する原料として調製した。すなわち、 T_{10} と T_{90} の温度幅が490°F程度のもの、および600°Fのもの、1050°F+物質が10重量%よりも多いもの、および1050°F+物質が15重量%よりも多いもの、ならびに初留点および終留点がそれぞれ500～1245°Fのもの、および350～1220°Fのものを調製した。これらのサ

ンプルはいずれも、それらの全沸点範囲にわたって連続的に沸騰した。350°Fというより低い沸点は、リアクタから得られた凝縮炭化水素オーバヘッド蒸気の一部を、リアクタから取り出された炭化水素液濾液に添加することによって得た。650～750°Fの初留点を有し、1050°Fよりも高い終点まで連続的に沸騰し、しかも350°Fを超える $T_{90} - T_{10}$ 温度幅を有する物質が含まれているという点で、これらのワックス質原料はいずれも、本発明のプロセスで使用するのに好適であった。従って、いずれの原料にも、650～750°Fの初留点を有し、1050°Fよりも高い終点まで連続的に沸騰する炭化水素が含まれていた。これらのワックス質原料は非常に純粋であり、無視しうる量の硫黄および窒素化合物が含まれている。硫黄および窒素の含有量は1wppm未満であり、酸素として測定した場合、含酸素化合物は500wppm未満であり、オレフィン3重量%未満であり、芳香族分は0.1重量%未満である。好ましくは1,000wppm未満、より好ましくは500wppm未満という低い含酸素化合物含有量を用いると、水素異性化触媒の失活は低減する。

【0015】

以下の実施例を参照すれば、本発明の理解は更に深まるであろう。これらの実施例のいずれにおいても、 $T_{90} - T_{10}$ 温度幅は350°Fよりも大きかった。

【0016】

実施例

実施例1

2.11～2.16範囲のモル比の H_2 とCOとの混合物を含有する合成ガスを、スラリーフィッシャートロプシュリアクタに供給し、チタニア担持コバルトレニウム触媒の存在下で H_2 とCOを反応させ、炭化水素を製造した。この炭化水素のほとんどは、反応条件下で液体であった。422～428°F、287～289psigで反応を行い、12～17.5cm/秒の線速度でガス原料をスラリー中に上方向に導入した。炭化水素合成反応のアルファは0.9よりも大きかった。パラフィン系フィッシャートロプシュ炭化水素生成物を軽くフラッシュして分離して、沸点700°F+留分を回収し、これを水素異性化用のワック

ス質原料として利用した。ワックス質原料の沸点分布は、表1に示されている。

【0017】

【表1】

スラリーフィッシャー-トロプシュリアクタ ワックス質原料の重量%沸点分布	
I B P ~ 5 0 0 ° F	1 . 0
5 0 0 ~ 7 0 0 ° F	2 8 . 1
7 0 0 ° F +	7 0 . 9
(1 0 5 0 ° F +)	(6 . 8)

【0018】

分留によって700° F + 留分を水素異性化用のワックス質原料として回収した。シリカ15.5重量%のアモルファスアルミナ-シリカ共ゲル酸性担体上に担持されたコバルト (CoO、3.2重量%) およびモリブデン (MoO₃、15.2重量%) からなる二元機能水素異性化触媒の存在下で水素と反応させることによって、このワックス質原料を水素異性化させた。触媒は、266m²/gの表面積および0.64mL/gの細孔容積 (P. V. H₂O) を有していた。水素異性化の条件は表2に記載されている。この条件は、700° F + 留分の50重量%原料転化率を目標として選択されたものであり、転化率の定義は以下の通りである。

700° F + 転化率 = [1 - (生成物中の重量% 700° F +) ÷ (原料中の重量% 700° F +)] × 100

【0019】

【表2】

水素異性化の反応条件	
温度、° F (°C)	713 (378)
H ₂ 圧力、psig (純粋)	725
H ₂ 仕込みガス量、SCF/B	2500
LHSV、v/v/h	1.1
目標700° F + 留分、重量%	50

【0020】

ここで、水素異性化の際に原料全体を水素異性化させたところ、700° F +

ワックス質原料の50重量%が沸点700°F一生成物に転化された。

【0021】

水素異性化物を分留して、種々のより低沸点の燃料成分および脱ロウステップ用の原料として利用するワックス質700°F水素異性化物を得た。モルデナイトの水素形70重量%と不活性アルミナバイнда30重量%とを含有する担体上に担持された白金を含んでなる脱ロウ触媒の存在下で水素と反応させることによって、流動点を低下させるべく700°F水素異性化物を接触脱ロウした。脱ロウ条件は表3に与えられている。次に、脱ロウ物をH I V A C蒸留で分留し、本発明に係る所望の粘度グレードの潤滑油基油を得た。これらの基油の一つについて、その性質が表4に示されている。

【0022】

【表3】

接触脱ロウ条件	
温度、°F	480-550
H ₂ 圧力、psig	725
H ₂ 仕込みガス量、SCF/B	2500
LHSV、v/v/h	1.1
目標ループ収率、重量%	80

【0023】

【表4】

脱ロウ油の性質	
40°Cにおける動粘度、cSt	25.20
100°Cにおける動粘度、cSt	5.22
粘度指数	143
流動点、°C	-16
Noak、重量%	13
-20°CにおけるCCS粘度、cP	810
収率、700°F+水素異性化物に関するLV%	76.4

【0024】

添加剤をまったく用いずに、この基油の耐酸化性または安定性を、類似の粘度グレードのPAOの酸化安定性と共に、台上酸化試験を用いて評価した。この試験では、還流冷却器を備えた三つ口フラスコ中で第三級ブチル原料ロペルオキシ

ド0.14gを基油10gに添加した。1時間にわたり150℃に保持してから冷却し、FT赤外分光法を用いて約 1720 cm^{-1} においてカルボン酸のピーク強度を測定することによって、酸化の度合いを決定した。この試験方法から分かるように、数が小さくなるほど、酸化安定性は良好である。表5に記載の結果は、PAOおよび本発明のF-T基油がいずれも従来の基油よりも優れていることを示している。

【0025】

【表5】

基油	1720 cm^{-1} におけるF (C=O) 強度
S150N	2.19
PAO	1.29
F-T	1.29

【0026】

実施例2

この実験は、実施例1の場合と同様であるが、但し、添加剤をまったく用いずに3種の基油の耐酸化性および耐ニトロ化性の両方を同時に台上試験により測定した。この試験では、還流冷却器を備えた三つ口フラスコ中でオクタデシルニトレート0.2gを油19.8gに添加し、内容物を170℃に2時間保持し、続いて冷却した。FT赤外分光法を用いて、約 1720 cm^{-1} におけるカルボン酸ピークの増加および 1638 cm^{-1} における $\text{C}_{18}\text{ONO}_2$ ピークの減少の大きさを測定した。 1720 cm^{-1} ピークに対する数が小さいほど、耐酸化性が大きいことを示し、一方、 1638 cm^{-1} における強度差数が大きいほど、耐ニトロ化性が良好であることを示している。このほか、ニトロ化反応の速度定数を求めることによって、ニトロ化の度合いをモニターした。この場合、数が小さいほど、ニトロ化が少ないことを示している。ニトロ化の速度定数は、S150N $k=0.619$ 、PAO $k=0.410$ 、およびF-T $k=0.367$ であった。従って、ニトロ化の速度定数は、本発明の基油が最も小さかった。これを表6に記載の結果と合わせると、ニトロ化およびスラッジ形成に対して本

発明の基油が示す耐性は、P A O基油および従来の鉱油由来の基油（S 1 5 0 N）のいずれよりも優れていることが分かる。

【0027】

【表6】

基油	1720 cm ⁻¹ における F (C O O) 強度	1638 cm ⁻¹ における R O N O ₂ の減少
S 1 5 0 N	9. 3 1	- 6. 4 7
P A O	4. 7 2	- 4. 9 2
F - T	2. 1 3	- 3. 4 7

【0028】

本発明の実施における種々の他の実施形態および変更形態は、自明であろうと考えられるとともに、以上に記載の本発明の範囲および精神から逸脱することなく、当業者により容易に実施できるものと考えられる。従って、本明細書に添付の請求の範囲は、以上の記載内容そのものに限定されるものではなく、寧ろ、これらの請求の範囲には、本発明に関連した当業者により等価物であるとみなされるすべての特徴および実施形態を含め、本発明のもつ特許取得可能な新規な特徴はいずれも含まれるものと解釈されるべきである。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/US 99/19359	
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C10G2/00 C10G45/58	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC	
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C10G	
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched	
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No.
A	WO 97 21788 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 19 June 1997 (1997-06-19) claims 1-5 page 3, line 7 - line 16 page 4, line 3 - page 5, line 7
A	EP 0 776 959 A (SHELL INT RESEARCH) 4 June 1997 (1997-06-04) cited in the application
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.	
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.	
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search 7 December 1999	Date of mailing of the international search report 16/12/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5018 Patentlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3015	Authorized officer De Herdt, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No
PCT/US 99/19359

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9721788 A	19-06-1997	AU 1053597 A	03-07-1997
		CA 2237068 A	19-06-1997
		EP 0876446 A	11-11-1998
		NO 982629 A	08-06-1998
EP 0776959 A	04-06-1997	AU 705415 B	20-05-1999
		AU 7198896 A	05-06-1997
		CA 2191290 A	29-05-1997
		CN 1167811 A	17-12-1997
		JP 9221685 A	26-08-1997

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	ターコード(参考)
C 1 0 G	73/06	C 1 0 G	73/06
C 1 0 M	105/04	C 1 0 M	105/04
	111/00		111/00
// C 1 0 N	20:00	C 1 0 N	20:00
	70:00		70:00
(72)発明者	ハビーブ, ジェイコブ, ジョウジェフ アメリカ合衆国, ニュージャージー州 07090, ウェストフィールド, イースト ダドリイ アヴェニュー 102		
(72)発明者	ウィッテンブリック, ロバート, ジェイ アメリカ合衆国, テキサス州 77345, キ ングウッド, リバーチェース トレイル 6018		
F ターム(参考)	4H029 CA00 DA00 DA01 DA11 DA13 DA14 4H104 BA02 DA02 EA21 EB02 JA01		Z